

---

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

---

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63230704 A  
(43) Date of publication of application: 27.09.1988

---

(51) Int. Cl C08F 2/10

(21) Application number: 62064365  
(22) Date of filing: 20.03.1987

(71) Applicant: TOAGOSEI CHEM IND CO LTD  
(72) Inventor: NARIMATSU SHINZO  
AOYAMA TAKASHI  
OKADA MINORU  
ABE HISANORI  
OKADA KAZUO

---

(54) PRODUCTION OF HIGH-MW POLYMER

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a water-soluble high-MW polymer of a high degree of polymerization, by performing aqueous solution polymerization in the presence of a catalyst while adjusting the maximum reached temperature to a specified temperature by cooling the polymerization system and drying and grinding the polymer.

**CONSTITUTION:** A water-soluble high-MW polymer is produced in the presence of a radical polymerization catalyst by an aqueous solution polymerization pro-

cess in the following manner. Namely, the maximum reached temperature in the polymerization system is adjusted to a temperature which is lower by at least 5°C than the maximum temperature reached when the polymerization is performed in an adiabatic system by cooling the polymerization system from its inside and outside. The product is dried and ground to obtain the purpose high-MW polymer. The cooling is performed according to the state of polymerization by using warm water or water while the temperature is being controlled so as not to prevent polymerization. Usually, the polymerization is started after the temperature of the aqueous monomer solution is adjusted to -10W30°C.

**COPYRIGHT:** (C)1988,JPO&Japio

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭63-230704

⑯ Int. Cl. 4

C 08 F 2/10

識別記号

M B C

庁内整理番号

7224-4J

⑰ 公開 昭和63年(1988)9月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑲ 発明の名称 高分子量重合体の製造方法

⑳ 特願 昭62-64365

㉑ 出願 昭62(1987)3月20日

㉒ 発明者 成松 信三 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

㉒ 発明者 青山 隆 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

㉒ 発明者 岡田 稔 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

㉒ 発明者 阿部 久紀 香川県坂出市昭和町2-4-1 東亞合成化学工業株式会社坂出工場内

㉓ 出願人 東亞合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

高分子量重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 水溶性高分子量重合体をラジカル重合触媒の存在下に水溶液重合法によって製造する際に、重合系をその内部および外部から冷却することにより、重合系の最高到達温度を、断熱系で重合を行なったときの最高到達温度より5℃以上低い温度に制御しつつ重合を行ない、しかる後重合体を乾燥し粉碎することを特徴とする水溶性高分子量重合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## イ) 発明の目的

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、粉末状の高分子量水溶性重合体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、高重合度の高分子量水溶性重合体の製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

水溶性高分子量重合体として、次の3種類の重合体が従来から良く知られている。

① ポリアクリル酸ソーダ

② アニオン又はノニオン性(ポリアクリルアミド系)重合体

③ カチオン性(ポリアクリルアミド系)重合体

これら重合体は、その特性を生かして増粘剤、紙力増強剤、土壤改良剤、媒染・脱水剤、石油回収用薬剤などに用いられている。なかでも媒染・脱水剤、石油回収用薬剤については、その性能向上のため高重合度化が進められている。これら重合体の製法としては、塊状重合法、懸滴重合法、乳化重合法、水溶液重合法などが挙げられるが、通常水溶液重合法が採用されており、この重合法は主として断熱静置重合または薄膜重合という形式で行なわれる。本発明はそのうちの断熱静置水溶液重合法に関わるものである。

断熱静置水溶液重合法により水溶性の良好な

粉末状高分子量重合体を得るために、次のような手段を重合を行なう時点で講じることが従来考えられている。

1. 特定の重合触媒の使用
2. 特定の添加剤の使用
3. 重合体ゲルの加熱処理
4. 重合時の加熱処理

〔発明が解決しようとする問題点〕

前記重合時の加熱処理においては重合度の低下という問題が起り、一方加熱処理を行なわない場合においては、重合容器中心部の熱の蓄積による重合度の低下という問題を生じるが、本発明はこれらの問題を解決しようとするものである。

ロ) 発明の構成

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、前記した問題点について検討を行なった結果本発明を完成した。

即ち本発明は、重合系をその内部および外部から、具体的には重合容器内部および外壁部か

がら実施する。

〔水溶性重合体〕

本発明の製造方法に適した水溶性高分子量重合体として次のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば(メタ)アクリル酸もしくは塩の単独重合体、(メタ)アクリルアミドあるいは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩と(メタ)アクリル酸もしくはその塩の共重合体、(メタ)アクリルアミドの単独重合体、(メタ)アクリルアミドの単独重合体の部分加水分解物、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル又はジメチルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの鉱酸塩、アルキルハライド4級塩、アラルキルハライド4級塩、ジメチル硫酸4級塩からなる群から選ばれるカチオン性ビニルモノマーの単独重合体もしくはかかるモノマーと(メタ)アクリルアミドとの共重合体などが挙げられる。

〔単量体濃度〕

本発明方法における単量体水溶液の濃度は、

ら、重合中に冷却を行なうことにより、重合系の最高到達温度を、断熱系で重合を行なったときの最高到達温度よりも5℃以上好ましくは20℃以下、さらに好ましくは7~15℃低く制御することによって、重合度が高い水溶性高分子量重合体を製造する方法である。温度差が未満5℃未満の場合は効果がなく、20℃を超えると重合速度を低下させるため好ましくない。

〔重合容器、冷却方法〕

本発明で用いられる重合容器の形状としては、内部および外部より冷却可能なものであればどのような形状のものでもよい。

例えば外部冷却用ジャケットを有するドラム形容器中に内部冷却用ジャケットまたは内部冷却用パイプを設けた容器、あるいは中空パイプ型容器であってその外部および中心部に冷却用媒体を通す構造の容器などが挙げられる。

冷却は、最高到達温度より低い温度の温水又は水を用い重合進行の状況に合わせて、重合の進行を妨げないように温度をコントロールしな

目的とする重合体の種類によって異なる。例えば、(メタ)アクリル酸(塩)を主体とする重合体を得る場合30~36% (重合率、以下同じ)、(メタ)アクリルアミドを主体とする重合体の場合20~32%、また上記カチオン性ビニルモノマーを主体とする重合体の場合32~70%の間の濃度が適当である。

〔ラジカル重合開始剤および開始温度〕

本発明におけるラジカル重合開始剤としては、水溶性高分子量重合体の製造時に一般に使用されているものを通常使用されている量用いれば良く、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物、あるいはこれら過酸化物と亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム等の還元剤からなるレドックス系開始剤、またはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物が用いられる。

重合は、あらかじめ単量体水溶液の温度を10~30℃の間に調節して後開始させるのが

通常である。

#### 〔添加剤〕

本発明においては、添加剤を添加することも可能である。添加剤の使用については種々知られており、例えば、ゲルの粘着性を防止するための界面活性剤や水溶性高分子、アクリルアミドの加水分解を防止するための物質を添加することも可能である。

#### 〔実施例、比較例〕

以下に実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

##### 比較例 1

外部冷却用ジャケットを有し、内径が 40.0 mm で高さが 550 mm のドラム形重合容器に、单量体組成がアクリルアミド 80 モル% およびアクリル酸ソーダ 20 モル% である单量体濃度 27 wt% のモノマー水溶液 4.5 kg を加えた。

水溶液の温度を 10 °C に調節しながら、窒素ガスを吹き込み脱気を行なった。その後過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸ナトリウムをそれぞ

心部分。

温度測定点②；重合容器中のモノマー水溶液における上下方向の中間で容器内壁から 12.5 mm の部分。

不溶解分量；0.1 重量% の水溶液を B 型メッシュの篩で戻過したとき、篩上に残った量。

1% B V；B 型粘度計 12 rpm, ローター 3

塩粘度；ポリマー濃度 1%, 4% NaCl 水溶液

B 型粘度計 60 rpm, ローター 3

##### 実施例 1～4

比較例 1 と同じ重合容器の中心に、外径 150 mm の円筒状内部冷却用ジャケットをその底面が重合容器底面から 12.0 mm に位置するよう取付けたものを重合容器として用い、前記温度測定点②の温度が 30 °C になった時点から、外部冷却用および内部冷却用の各ジャケットに冷却水を通すことにより、重合容器の内部および外部

れ单量体全量に対して 200 ppm ずつ添加し重合を開始させた。第 1 の重合時間は 3 時間であり、その間重合系の積極的な加熱および冷却はいずれも行なわず、断熱重合状態を保った。得られたゲル状重合体を細断し、80 °C で乾燥した。乾燥品を粉碎した後、得られた粉末を溶解し、溶解液の分析を行なった。表 1 に重合結果および分析結果を示す。

表 1

	比較例 1
最高温度	
測定点 ①	92 °C
” ②	90 °C
不溶解分量	3 ml
1% B V	6500 cp
塩粘度	630 cp

〔注〕 温度測定点①；重合容器中のモノマー水溶液における上下および水平方向の中

からの冷却を重合が完結するまで継続し、その他は比較例 1 と同様にして重合、重合体の乾燥および粉碎、重合体粉末溶解液の分析を行なった。

表 2 に重合結果と分析結果を示す。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
外部冷却水温	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
内部冷却水温	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
重合時間	3.5	3.5	3.2	3.2
最高温度 測定点②	78 °C	80 °C	83 °C	85 °C
不溶解分量	2 ml	3 ml	1 ml	2 ml
1% B V	7900 cp	7500 cp	7100 cp	6900 cp
塩粘度	920 cp	840 cp	780 cp	710 cp

#### 参考例

比較例 1 および実施例 1～4 で得た高分子量重合体を用いて凝集沈降テストを行なった。実験方法は次のとおりである。すなわち製紙工場

に硫酸バンド 200 ppm 添加した後、苛性ソーダで pH を 6.5 に調整した。この排水 500 ml を 500 ml のビーカーにとり、高分子量重合体を排水に対して 1 ppm 添加し、ジャーテスターを用いて 12 rpm で 1 分間さらに 60 rpm で 1 分間攪拌して、フロックを生成させた。攪拌終了後、フロックがほぼ完全にビーカーの底に沈むまでの時間を測定して沈降速度を求めた。その後、上澄液を静かに透視度計に移し、透視度を測定した。表 3 に得られた結果を示したが、本発明によって製造された高分子量重合体は、凝集沈降性に非常に優れていることが明らかである。

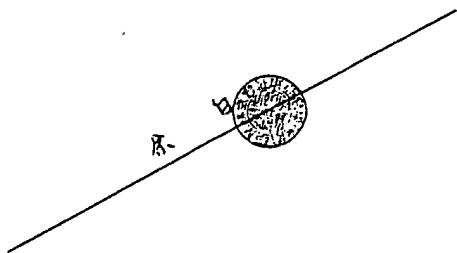
	フロック径	沈降速度	透視度
比較例 1	1 ~ 2 mm	40 mm/min	25 度
実施例 1	2 ~ 4	65	30 以上
2	2 ~ 3	60	30 以上
3	2 ~ 3	60	30 以上
4	1 ~ 3	55	30 以上

## ハ) 発明の効果

本発明方法によれば、従来と比べてきわめて性能の優れた水溶性高分子量重合体を効率よく製造することができる。

特許出願人の名称

東亞合成化学工業株式会社



## 第1頁の続き

②発明者 岡田 和男 愛知県名古屋市港区昭和町17-23 東亞合成化学工業株式会社名古屋工場内